

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007860104

WPI Acc No: 1989-125216/ 198917

Related WPI Acc No: 1998-266058

XRAM Acc No: C89-055385

XPX Acc No: N89-095378

**Ink jet recording method - comprises applying liq. contg. quat. ammonium salt and ink jet recording using ink contg. dye having acidic Gp.**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1069381	A	19890315	JP 87225269	A	19870910	198917 B
JP 2711098	B2	19980210	JP 87225269	A	19870910	199811

Priority Applications (No Type Date): JP 87225269 A 19870910

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1069381	A		12		
JP 2711098	B2	11	B41M-005/00		Previous Publ. patent JP 1069381

Abstract (Basic): JP 1069381 A

Method comprises (i) applying colourless or light-coloured liq. contg. quat. ammonium salt and/or amine salt having at least 4C alkyl, alkenyl and/or aryl gp. onto recording sheet, (ii) then ink jet recording by using ink contg. dye having acidic gp. onto the part of the recording sheet where the colourless liq. is already applied.

The colourless or light-coloured liquid contains polyhydric alcohol, and opt. water and/or organic solvent which are compatible with the polyhydric alcohol.

ADVANTAGE - The method improves ink steeing, water resistance of image, resolution of image and contrast of image, and improves reliability of printer by preventing ink nozzle blocking.

Dwg.0/7

Title Terms: INK; JET; RECORD; METHOD; COMPRISE; APPLY; LIQUID; CONTAIN; QUATERNARY; AMMONIUM; SALT; INK; JET; RECORD; INK; CONTAIN; DYE; ACIDIC; GROUP

Derwent Class: E14; G05; P75

International Patent Class (Main): B41M-005/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41J-002/205; B41J-003/04

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E10-A22A; E10-A22G; E10-B04A; E10-B04B; G05-F

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* G010 G018 G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G113 H1 H100 H102 H103  
H141 H181 H713 H716 H721 H722 H723 L722 M121 M122 M124 M129 M143  
M210 M211 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231  
M232 M233 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M320 M322 M342 M373 M392  
M414 M416 M510 M520 M531 M532 M533 M540 M620 M781 M903 M904 Q338  
R023 8917-B7501-U 8917-B7502-U

Generic Compound Numbers: 8917-B7501-U; 8917-B7502-U

111

111

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-69381

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>B 41 M 5/00  
B 41 J 3/04

識別記号

1 0 1  
1 0 3

庁内整理番号

E-7915-2H  
Z-8302-2C  
X-7513-2C

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑯ 特 願 昭62-225269

⑰ 出 願 昭62(1987)9月10日

⑱ 発 明 者	村 上	格 二	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	有 賀	保	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	島 田	勝	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	永 井	希 世 文	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	上 村	浩 之	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー		東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 佐 田 守 雄		外 1 名	

## 明 細 書

## 記録方法。

## 1. 発明の名称

## 3. 発明の詳細な説明

## インクジェット記録方法

## 〔技術分野〕

## 2. 特許請求の範囲

本発明はインクジェット記録方法に関し、

1. 記録媒体上に炭素微が4以上のアルキル基、アルケニル基およびアリール基よりなる群から選ばれた1種以上の基を分子中に有する第四級アンモニウム塩および／又はアミン塩を含有する無色又は淡色の液体を付着した後、その液体の付着部分に、酸性基を有する染料を含有するインクを付着させて画像を形成せしめることを特徴とするインクジェット記録方法。

詳しくは、ノズルからのインクの噴射に先立って記録媒体上にそのインクを良好に定着させるための無色又は淡色の液体を付着させるようにしたインクジェット記録方法に関する。

2. 前記無色又は淡色の液体が多価アルコールを含んでいる特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

## 〔従来技術〕

3. 前記の無色又は淡色の液体が(イ)多価アルコールおよび(ロ)それに相溶性の水および有機溶媒からなる群より選ばれた少なくとも1種とを含有する特許請求の範囲第1項記載の

インクジェット記録方法は(イ)高速記録が可能である、(ロ)記録媒体に非接触であるため記録媒体には普通紙をはじめ種々のものが使用可能である、(ハ)カラー記録が可能である、等の利点を有していることから近時大いに活用されている。

その一方で、このインクジェット記録方法はノズルの目詰りという問題が残されている。これを解決するには、ノズル先端部の形状、構造に工夫を加えることの外に、染料として溶媒に対し溶解性の高いものがインクに使用

されることが必要とされている。だが、一般に溶解性の高い染料をインクに使用すると得られた画像の耐久性（溶媒が水の場合は耐水性）が悪くなる傾向がある。

こうした欠陥を解消する手段として(1)記録紙に染料を定着するための材料をあらかじめ塗工しておく（特開昭56-86789号、特開昭55-144172号、特開昭56-64992号などの公報に記載）、(2)印字した画像に染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する（特開昭55-150396号公報に記載）等が提案されている。しかし、前記(1)の方法では記録媒体として特定の記録紙を用いる必要がある。前記(2)の方法では耐水性の問題は解決されるものの、印字後の画像の乾燥性、画像の解像性、画像濃度などに対してはまったく又は僅かしか効果がないため、記録媒体として適用されるものは可成り制限されてしまう。

また、これまでのインクジェット記録方法で使用されているインクによって一般のオフ

イスで使用されている記録用紙（記録媒体）に印字すると乾燥時間が遅く、記録用紙供給系でのオフセットによる地汚れや、スミアが発生したり、特にカラー記録の場合には記録用紙（記録媒体）の単位面積当りに付与させるインク量が多い（多色の重ねになることによる）ため、インクが不要の部分に流れ出して画像がにじんでしまう欠点がある。

かかる乾燥性の問題を解決するための手段として(3)サイズ剤を添加しないか又はその添加量を少なくした紙を記録媒体として使用する（特開昭52-74340号公報に記載）、(4)表面に白色顔料又は水溶性高分子材料を主成分としたコート層を設けた紙を記録媒体として使用する（特開昭52-53012号、特開昭56-89594号などの公報に記載）、(5)インク中に界面活性剤等インクの浸透性を高めるための化合物を添加してインクの表面張力を低下せしめる（特開昭55-65269号公報に記載）、(6)本来的に表面張力の低いアルコール、ケ

トン等の有機溶媒を主体とするインクを用いる、(7)揮発性の溶媒を主体としたインクを用いる（特開昭55-66976号公報に記載）、等が提案されている。しかし、前記(3)(4)の方法では、前記(1)と同様、特定の記録媒体を用いる必要がある。前記(5)(6)の方法では乾燥性は確かに高まるものの、インクの媒体（キャリア）とともにインク中の染料も同様に相当浸み込んでしまうため、染料が記録用紙の奥深くまで浸透しやすく、画像濃度が低下したり、画像の鮮明性が低下しやすいなどの不都合がみられる。また、記録表面に対する濡れ性が向上するためフェザリングが発生したり、解像力が低下する（表面方向にインクが拡がりドット径が大きくなる）などの不都合もみられる。前記(7)の方法では記録用紙へのインクの浸透が速まりそれと同時に記録用紙表面からの溶媒の蒸発も生じやすく速乾性は充足されるが、前記(6)と同様な不都合が認められるのに加えて、ノズル部での

溶媒の蒸発による目詰りが生じやすい。

またインクを循環使用するプリンターでこのような蒸発性の大きなインクを使用すると、インクの循環により溶媒が蒸発してインク組成が変化し印字操作が不能となったり、インク組成の変化を補償するための機構が複雑になるという欠陥をもち併せている。

更に、印字画像のシャープネスを向上する手段として(8)記録媒体上にあらかじめカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のポリマーの溶液を噴射してから印字する方法が提案されている（特開昭56-89595号公報に記載）。この(8)の方法によればシャープネスの向上効果は得られるが、ポリマー溶液が高粘度であるためその溶液自体の乾燥性が悪く、加えて印字したインクの乾燥性も通常の紙に印字した場合に比較して改善効果があまり認められないという欠点がある。

こうした実情を反映して、上記のごとき欠

陥の生じないインクジェット記録方法の改善が望まれている。

#### 〔目 的〕

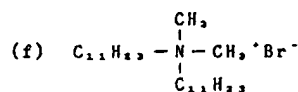
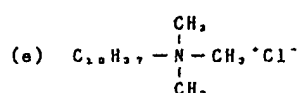
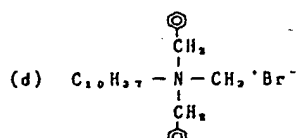
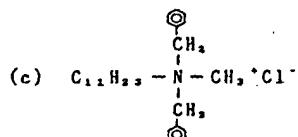
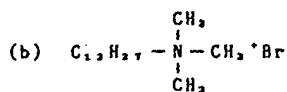
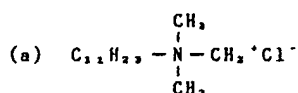
本発明はかかる要望にそったもので、印字後の画像の乾燥性、耐水性、解像度、鮮明性、シャープネスなどを向上させ、更にその印字後の画像濃度を高めるとともにノズルの目詰りを防止し、プリンターの信頼性を高めるようにしたインクジェット記録方法を提供するものである。

#### 〔組 成〕

本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体上に炭素数が4以上のアルキル基、アルケニル基およびアリール基よりなる群から選ばれた1種以上の基を分子中に有する第四級アンモニウム塩および／又はアミン塩を含有する無色又は淡色の液体を付着した後、その液体の付着部分に、酸性基を有する染料を含有するインクを付着させて画像を形成せしめることを特徴としている。

後の画像の耐水性を向上し、画像の解像度を高めるものである。

(イ) 第四級アンモニウム塩の例としては、



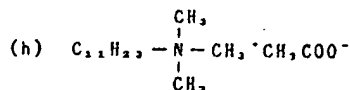
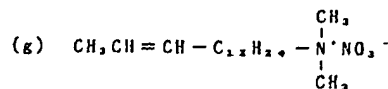
ちなみに、本発明者らは、記録媒体へのインクの付着に先立って、前記第四級アンモニウム塩および／又はアミン塩を含有する無色又は淡色の液体（以降「P液」と称することがある）を記録媒体に付着させ、続いて、その多価金属塩含有溶液の付着されたところに、酸性基を有する染料を含有したインクを画像状に供給するようにすれば、画像のにじみがなく解像度に優れた高濃度の画像が得られることを確めた。本発明はそれに基づいてなされたものである。

以下に本発明方法をさらに詳細に説明する。

(1) 前記第四級アンモニウム塩および／又はアミン塩を含有する無色又は淡色の液体（P液）の組成

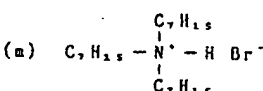
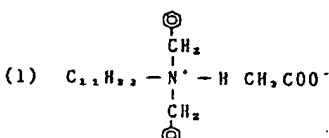
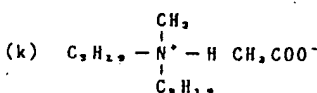
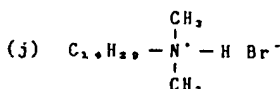
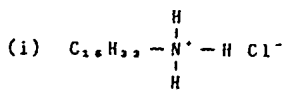
(i) 炭素数が4以上のアルキル基or/andアルケニル基、or/andアリール基を分子中に有する第4級アンモニウム塩、アミン塩

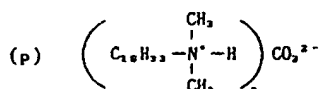
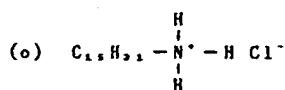
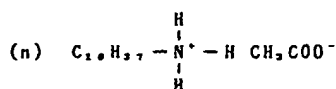
第4級アンモニウム又はアミンは印字



等が挙げられ、

(ロ) アミン塩としては、





等が挙げられる。

これらの(イ)4級アンモニウム又は(ロ)アミン塩は、1分子中に含まれる炭素数が4未満では十分な耐水性、解像性を与えることができない。また炭素数があまり多いと溶解性が悪くなる。従って分子中のアルキル、アリケニル、アリアル基は炭素数が4以上とくに6~25のものが好ましい。

これらの4級アンモニウム又はアミン塩のP液中の含有量は特に制限はないが後から付着されるインク中の染料の酸性

ロピレングリコール、グリセリン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。これらの多価アルコールの添加量は0~80wt%、好ましくは5~60wt%である。

### (iii) 溶媒

P液を構成する主溶媒としては、水、前記の多価アルコールと相溶する有機溶媒が用いられる。これらの有機溶媒の例として、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、2-ピロリド-N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等がある。これらの有機溶媒をP液に用い

基数の1/10~100倍の分子数が単位面積の記録媒体に付与されることが好ましい。特に好ましいのは1~10倍となるように4級アンモニウム又はアミンを付着させるようなP液の濃度とすることである。

### (ii) 多価アルコール

上記の第4級アミン、アミン塩は通常固体である。これらの化合物がノズルに沈積するのを防止するなどの目的で、これらの化合物を良く溶解し、高沸点である多価アルコール類を添加することは非常に効果的である。多価アルコール類の添加はP液をインクジェット法に適合した物性値にするためにも効果がある。

本発明に使用することのできる多価アルコールの例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分子量200~1500のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブ

ることは、P液と水性インクとが接触混合した時に染料の溶解性を低下せしめて乾燥性、解像性を向上するのに有利である。

### (iv) その他の添加剤

この他に、P液に添加しうるものとしては、通常のインクジェット記録方法に用いられるインクに従来より添加されるものが同様に使用できる。例えば、防腐剤(防腐防霉剤を含む)、pH調整剤、紫外線吸収剤などがある。

防腐剤としてはデヒドロ酢酸塩、ソルビン酸塩、安息香酸塩、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン、1,2-ベンズチアゾリン-3-オン等の化合物をあげることができる。

pH調整剤には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類、

炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が用いられる。更にpHの緩衝性を得るためにリン酸ナトリウム、ショウ酸ナトリウムのような塩類を添加することができる。P液のpH値は、P液に沈澱を生じないこと、P液がそれに接する部材を浸さないこと等を考慮して決められるべきであり、システムを構成する部材、用いる添加剤により適当なpH値を選択しなければならないがP液のpH値は3~13好ましくは7~11くらいが適当である。

## (2) インクの組成

インクの組成としては、アニオン染料を含むものであれば従来から用いられているインクジェット用インクを用いることが出来る。

### (1) 染料

アニオン染料が用いられる。より具体

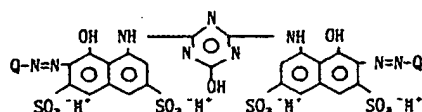
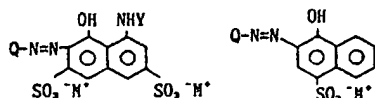
89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 186, 249, 134, 254, 265, 289等

C.I.ダイレクトレッド1, 9, 13, 17, 20, 31, 39, 80, 17, 28, 83, 81, 89, 225, 227等

C.I.フッドレッド9, 14, 7

C.I.リアクティブレッド6

その他マゼンタ染料として高色度の以下の染料も有効である。



的には、分子中に $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-O^-$ の酸性基を有する染料が用いられる。カラー・インデックスの分類に従えば、酸性染料、反応性染料、直接染料でこれらの酸性基を有するものである。

具体例としては次のものを挙げることが出来る。

黒；C.I.アシッドブラック1, 2, 7, 24, 26, 94

C.I.ダイレクトブラック19, 22, 32, 38, 51, 56, 71, 74, 75, 154, 77

C.I.フードブラック2

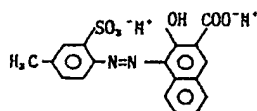
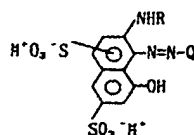
イエロー；C.I.アシッドイエロー17, 23, 38, 42, 44, 79, 142

C.I.ダイレクトイエロー1, 12, 24, 26, 27, 28, 44, 86, 50, 142, 144, 33

C.I.リアクティブイエロー17

C.I.フッドイエロー4, 3

マゼンタ；C.I.アシッドレッド1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 42, 82, 87, 37, 52, 85,



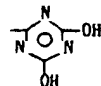
Qはアルキル基、スルホン基、カルボキシル基、ハロゲン基を含むベンゼン環あるいはナフタレン環

Rはアルキル基または水素原子、

M<sup>+</sup>はLi<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>R<sub>4</sub>

Yは  $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$

$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$



ブルーシアン；C.I.アシッドブルー9, 29, 45, 80, 92, 249

C.I.ダイレクトブルー1,2,6,15,22,  
25,71,76,78,86,87,90,98,163,165,  
202等

C.I.フードブルー1,2

C.I.リアクティブブルー2

オレンジ色；C.I.ダイレクトオレンジ26,  
29,62,102

これらの染料のインク中の含有量は0.2  
～20wt%、好ましくは0.5～7wt%である。

一般のインクジェット記録方法では得られた画像の耐水性を得るために使用できる染料が限定されてしまう。すなわち、耐水性の点からは一般には直接染料を用いることになるが、本発明方法においては、耐水性は先に付着せしめるP液中の第四級アンモニウム塩やアミン塩により向上するので、酸性染料のように溶解性が高く目詰りを生じにくい染料、より色調の優れた染料を用いることができる。

これら染料のインク中の含有量は0.2～  
20重量%好ましくは0.5～7重量%である。

く、これには多価アルコール等の湿潤剤、粘度調整剤、防腐防霉剤、pH調整剤などがあげられる。

記録媒体は特に限定されるものではなく、従来から使用されているサイズ加工のないかあるいは弱サイズの紙、一般に上質紙として市販されているサイズ加工された紙、中質紙、和紙、木綿、アセテート、ナイロン等の繊維およびそれらの繊維でつくられた織物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース等の親水性の高分子化合物を表面に塗布したポリエステル、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムが記録媒体の例として挙げられる。乾燥性の点から特に本発明方法で好ましいのは、サイズ加工された紙および織物に対して印字を行なう場合である。

本発明のインクジェット記録方法は、これらP液（第四級アンモニウムおよび又はアミン塩を含有する無色又は淡色の液体）、イン

クはこれら染料を水、有機溶媒（メタノール、エタノールのごときアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類など）等の溶媒に溶解させて調製される。これら溶媒のうち染料の溶解性、安定性を配慮すると水の使用が最も好ましい。

P液に浸透剤を添加させておくようにすればインクの乾燥性は向上するが、このインクの乾燥性を一層向上せしめるためにはインク中にも浸透剤を加えて、インクの表面張力を50dyne/cm以下にすることが特に好ましい。インクへの浸透剤の添加量は、表面張力が低下し過ぎて印字が不能になったり、画像のにじみが生じたり、ドット径の広がりが大きくなり過ぎない範囲で選択すべきであり、従って、表面張力としては30～50dyne/cmの範囲となる量で浸透剤が添加されるのが望ましい。

その他、通常のインクジェット記録方法でのインクに加えられているものと同様な添加物が本発明方法でのインクにも添加されてよ

く（酸性基を有する染料を含有するインク）および記録媒体を用い、先ず、P液をインクによって印字を行なうのに先立って（望ましくは印字を行なう直前に）記録媒体に付着せしめ、特に記録媒体を加熱したり強制的な乾燥を行なうことなく、多価金属塩含有溶液を付着せしめた部分に前記のインクを付着せしめることによって、画像を形成するものである。

P液を記録媒体に付着せしめる方法としては、スプレー、ローラーにより記録媒体の全面にP液を付着せしめる方法、記録媒体をP液に浸漬した後スクイズローラー等により余剰のP液を絞り取る方法などが考えられるが、P液を後にインクが付着される部分にのみ選択的に付着させかつその溶液を均一に塗布しうるインクジェット方式により行なわれるのが最も好ましい。

ただし、P液をインクジェット方式により付着せしめる場合にも、P液の1滴が記録媒



体上で形成するドット径と、インクの1滴がつくるドット径とがほぼ等しければ、P液を選択的に付着せしめる時に、P液の付着させる位置とインクが付着する位置とが完全に一致しなくてはならないので、両液の噴射位置の調整が困難である。従って(a)P液を噴出するノズルの径をインクの噴出するノズルの径よりも大きくする、(b)P液の粘度をインクの粘度よりも低くしてインクと同条件で吐出せしめた時にインク滴よりもP液の滴の径が大きくなるようにする、等の方法により記録媒体上でのP液のドット径をインクのドット径に比較して大きくしておく方が好ましい。あるいは(c)P液とインクとのドット径に差をつけることが困難な場合にはインクの印字倍号を処理することにより、インクが印字される部分よりも例えば1ドット分画像の周辺に余分にP液を付着する方法が好ましい。

P液が無色又は淡色でなければならない一

なくなった直後からその数秒後の間にインク滴が付着されることである。インク滴が付着する時にP液が記録媒体表面に残っているとインクの飛散による画像周辺の汚れが発生したり、インクがP液側に移行して画像にじみが生じたりし易い。逆に、P液の付着から時間が経過し過ぎると、P液中の第四級アンモニウム塩および/又はアミン塩とインク中の染料の反応が遅くなりやすい。

インクが付着する時のP液の付着状態を制御するためには、プリンターにおけるP液を吐出せしめるヘッドとインクを吐出せしめるヘッドとの相対位置の調整、P液への浸透剤の付加量の調整を行えば良い。

P液およびインクを記録媒体に付着せしめるには、種々提案されているインクジェット方式を用いることができる。これらの方式については例えば前田 淳次氏の提案に係るテレビジョン学会誌37(7)540(1983)にも記載されている。代表的な方式は荷電量制御形の

つの理由は、前記のとおり、P液がインクの付着により形成される画像の周辺にも付着せしめるためである。P液が無色又は淡色でなければならないもう一つの理由は、印字された(形成された)画像がインクだけで印字したものとほぼ同一にするためである。そうしたことから、これらが問題とならない範囲でP液は実質的に无色又は淡色であればよく、換言すれば、画像周辺へのP液の付着が認識できない程度、特にカラー画像を形成した場合に色再現が不良とならない程度に无色又は淡色であれば良い。

P液を記録媒体に付着せしめ、続いてインクを付着させるまでの時間は印字品質(画像品質)に影響を与える重要な要因である。この時間はP液およびインク滴の量、液滴の飛行速度、P液の記録媒体中への浸透速度、インクの表面張力等の要因により適当な範囲を与えられる。最も好ましいのはP液が記録媒体に浸透し、記録媒体表面に見かけ上P液が

連続噴射方式;カイザー式、グールド式、バブルジェット式、ステンメ式などのオンデマンド方式である。

#### (作 用)

インク中の染料と第四級アンモニウムカチオン又はアミンカチオンとが結合して塩を形成するが、染料の第四級アンモニウム塩、アミン塩は、これらのカチオンに結合する基が炭素数の大きなアルキル基のように疎水性の大きな基であると水性インク中に溶解せず沈澱を生じる。このため画像の耐水性が向上する。したがって、本発明に用いることのできる第四級アンモニウム塩あるいはアミン塩中のアルキル基、アルケニル基、アリール基は疎水性が同程度であれば例えばハロゲン元素等により置換されていてもよい。

上記のように染料の沈澱が生じるため、染料が紙の内部にまで浸透せず紙の表面近傍にとどまるため、画像の鮮明性、濃度が向上する。また紙の表面方向も溶媒が浸透し広がる

のみで、染料が拡がらないため、シャープネスが良く、解像度の高い画像が得られる。

染料の沈澱を生じるため、上記のように紙の表面方向への色剤の拡がりが増えらるゝので、表面張力が低く通常のインクジェット方法ではにじみが生じるインクでも使用が可能となる。低表面張力のインクは乾燥が速い。

## 〔実施例〕

## (1) P液組成A

例示化合物(b)4級アンモニウム塩	3wt%
グリセリン	10wt%
ジエチレングリコール	20wt%
水	残量

## P液組成B

例示化合物(o)アミン塩	3wt%
トリエチレングリコール	15wt%
N-メチル-2-ピロリドン	15wt%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.3wt%
水	残量

## (2) インク組成

## &lt;イエローインク&gt;

組成Y<sub>1</sub>

C.Iアシッドイエロー23	2wt%
グリセリン	5wt%
エチレングリコール	5wt%
ジエチレングリコール	15wt%
N-メチル-2-ピロリドン	2wt%
ジエチレングリコール モノブチルエーテル	3wt%
デヒドロ酢酸	0.3wt%
水	残量

組成Y<sub>2</sub>

C.Iダイレクトイエロー86	2.5wt%
グリセリン	4wt%
ポリエチレングリコール200	20wt%
ポリエチレングリコール600	3wt%
ジエチレングリコール キノブチルエーテル	3wt%
2-ピリジンチオール-1- オキシドナトリウム	0.2wt%
水	残量

## P液組成C

例示化合物(l)アミン塩	3wt%
グリセリン	10wt%
トリエチレングリコール	20wt%
2-ピリジンチオール-1- オキシドナトリウム	0.2wt%
水	残量

## P液組成D

例示化合物(h)4級アンモニウム	3wt%
ジエチレングリコール	30wt%
トリエチレングリコール	10wt%
1,3-ジメチルイミダゾリジノン	10wt%
アセトン	47wt%

## P液組成E

例示化合物(h)	3wt%
ジエチレングリコール	30wt%
グリセリン	20wt%
水	47wt%

組成Y<sub>3</sub>

C.Iアシッドイエロー17	2.5wt%
グリセリン	10wt%
エチレングリコール	10wt%
ジエチレングリコール	20wt%
N-メチル-2-ピロリドン	8wt%
ジエチレングリコールモノ ブチルエーテル	8wt%
2-ピリジンチオール-1-オキサ イドナトリウム	0.2wt%
水	残量

## &lt;マゼンタインク&gt;

組成M<sub>1</sub>

組成Y<sub>1</sub>中のC.I.アシッドイエロー23をアシッドレッド254に替えたもの。

組成M<sub>2</sub>

組成Y<sub>2</sub>中のダイレクトイエロー86をダイレクトレッド227に替えたもの。

組成M<sub>3</sub>

組成Y<sub>3</sub>中のC.I.アシッドイエロー17をアシッドレッド35に替えたもの。

## 〈シアニンインク〉

組成 C<sub>1</sub>

組成 Y<sub>1</sub> 中の C.I. アシッドイエロー 23  
を C.I. アシッドブルー 249 に替えたもの。

組成 C<sub>2</sub>

組成 Y<sub>2</sub> 中の C.I. ダイレクトイエロー 8  
6 を C.I. ダイレクトブルー 199 に替えたもの。

組成 C<sub>3</sub>

組成 Y<sub>3</sub> 中の C.I. アシッドイエロー 17  
を C.I. アシッドブルー 249 に替えたもの。

## 〈ブラックインク〉

組成 B<sub>1</sub>

組成 Y<sub>1</sub> 中の C.I. アシッドイエロー 23  
を C.I. フードブラック 2 に替えたもの。

組成 B<sub>2</sub>

組成 Y<sub>2</sub> 中の C.I. ダイレクトイエロー 8  
6 を C.I. ダイレクトブラック 154 に替え

した矢印方向に走査)され、キャリッジ  
1 上に設けられた P 液用カートリッジ 3  
P から多価金属塩含有溶液がそのヘッド  
部 31P に供給され、また、インク用カートリッジ 3Y, 3M, 3C 及び 3B 2 よりインクがそれぞれのヘッド部 31Y, 31M, 31C, 31B 2 に供給され、画像信号に応じてヘッドに取り付けられた電圧素子(図示せず)に電圧が印加されて記録紙(記録媒体)4 上に画像が形成される。図中、5 はプラテンである。

P 液を噴射するためのヘッド 31P はキャリッジ 1 のインク用のヘッド 31y, 31m, 31c 及び 31b の下部に取り付けられており、記録媒体 4 が上方に走査されるため、相対的に P 液がインクよりも先に記録媒体 4 に付着されるように設計されている。また、P 液はイエローマゼンタ、シアン、ブラックのいずれかの画像が印字される部分の画像に対応し、その画像の周辺に

たもの。

組成 B<sub>3</sub>

組成 Y<sub>3</sub> 中の C.I. アシッドイエロー 17  
を C.I. フードブラック 2 に替えたもの。

## (3) 印字方式

印字方式で、O とあるのはオンディマンド方式、C とあるのは荷電制御方式を表わしている。ここで、これらプリンターの概略は次のとおりである。

## (1) カイザー型オンディマンドインクジェットプリンター

直径 60 $\mu$ m のノズルおよびインク室、励振子を 9 個有するヘッドを 5 個準備し、それぞれ P 液、イエローインク、マゼンタインク、シアニンインク、ブラックインクの噴射を行なうのに使用した。第 1 図はプリンターキャリッジ部の平面図、第 2 図はキャリッジ部の側面図、第 3 図はヘッド(1 個)の正面図である。キャリッジ 1 はシャトル 2 上を走査(第 1 図に示

1 ドット分だけ余分に吐出されるように信号が処理される。第 4 図は P 液の付着部分(P)にインクが付着され画像(I)が形成された状態を示している。

## (2) 荷電制御型インクジェットプリンター

第 5 図のような 2 値荷電制御型インクジェット・ユニットを 5 個用意し、第 6 図に示すプリンターで印字を行なった。キャリッジ 1 内の各インク用のプリントヘッドの配置は第 7 図のようにした。ノズルは直径 25 $\mu$ m のものを用い、粒子化周波数は 132KHz とした。

印字は市販の上質紙に行った。

印字結果は表-1 のとおりであった。

(以下余白)

表-1

		使用 P板	使 用 イ ン ク				印字 方式	耐水性(退色率%)				乾燥時間 (sec)	画 像 にじみ	画像の 鮮明性	画 像 濃 度				放 置 テスト
			イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック		イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック				イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック	
実 施 例	1	A	Y <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	Bl <sub>1</sub>	C	24	19	13	18	<2	△	△	0.64	0.92	0.92	0.85	○
	2	B	Y <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	Bl <sub>1</sub>	C	8	5	5	8	<2	○	○	0.67	0.95	0.93	0.83	○
	3	C	Y <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Bl <sub>2</sub>	C	7	4	8	2	<2	○	○	0.69	0.97	0.96	0.84	○
	4	A	Y <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Bl <sub>2</sub>	C	11	8	8	5	<2	○	○	0.71	0.99	0.88	0.84	○
	5	D	Y <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Bl <sub>2</sub>	O	14	11	8	10	<2	△	△	0.67	0.98	0.95	0.86	○
	6	E	Y <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Bl <sub>2</sub>	O	13	10	8	8	<2	○	○	0.69	0.96	0.90	0.84	○
比 較 例	1	なし	Y <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	Bl <sub>1</sub>	C	62	55	72	52	<2	×	×	0.62	0.90	0.86	0.78	○
	2	なし	Y <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Bl <sub>2</sub>	C	23	27	22	8	<2	×	×	0.67	0.93	0.93	0.82	○
	3	なし	Y <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Bl <sub>2</sub>	O	55	50	65	43	<2	×	×	0.65	0.95	0.88	0.76	○

注) Yはイエロー画像、Mはマゼンタ画像、  
Cはシアン画像、Blは黒色画像を表わ  
している。

#### テスト1. 画像濃度

画像濃度はベタ部をマクベス濃度計で  
測定した。

#### テスト2. 画像の耐水性

画像の耐水性は画像サンプルを30℃の  
水に1分間浸漬し、浸漬前後の画像濃度  
をマクベス濃度計で測定し、下式により  
退色率を求めた。

$$\left(1 - \frac{\text{浸漬後の主色濃度}}{\text{浸漬前の主色濃度}}\right) \times 100(\%)$$

#### テスト3. 画像の退色率

画像の耐光性は画像サンプルにフェー  
ド・メーターで3時間光照射(カーボン・  
アーク灯を使用)して照射前後の画像濃  
度をマクベス濃度計で測定し、下式によ  
り退色率を求めた。

$$1 - \left( \frac{\text{光照射後の主色濃度}}{\text{光照射前の主色濃度}} \right) \times 100(\%)$$

#### テスト4. 乾燥時間

乾燥時間は印字後速紙にインクが転写  
しなくなるまでの時間を測定した。

#### テスト5. 画像にじみ

画像にじみはフェザリングの有無を目  
視にて判定した。×は顕著なフェザリン  
グが観察されたもの、△は中程度のフェ  
ザリングが観察されたもの、○はほとん  
どフェザリングが観察されなかったもの  
を意味している。

#### テスト6. 画像の鮮明性

画像の鮮明性は2色重ねのベタ画像部  
で画像周辺のインクの流れ出しの有無を  
目視で判定し、流れのひどいものを×、  
流れの少ないものを△、流れのないも  
のを○とした。

#### テスト7. ノズルの目詰りテスト

ノズルの目詰りテストは印字した後、印字操作を休止したままで20℃、65%RHの環境で2か月間放置し、放置後再び正常な印字が可能が否かを調べた。○は目詰りなし、×は目詰りありを表わしている。

#### テスト8. 保存性

保存性はインクおよびP液をポリエチレン製の容器に入れ-20℃、4℃、20℃、50℃、70℃のそれぞれの条件下で3か月間保存し、保存前後の粘度、表面張力、電気伝導度の変化、および沈澱物析出の有無を調べた。

テスト8は実施例のどのインクおよびP液でも問題は生じなかった。

#### 〔効果〕

本発明のインクジェット記録方法によれば下記のような効果がもたらされる。

(イ)インク中の染料と第4級アンモニウム塩および/又はアミン塩とが結合し、水不溶

の集合体を形成するため、画像の耐水性が著しく向上する。

(ロ)染料が集合体となるため、染料が紙の内部まで浸透せずに紙の表面近傍にとどまるため、画像の鮮明性、濃度が向上する。また紙の表面方向にも溶媒が浸透するのみで染料が拡がらないためシャープネスがよく、解像度の高い画像が得られる。

(ハ)染料が集合体となるため上記のように紙の表面方向への色材の浸透が迎えられるため、表面張力が低く乾燥し易いインクを用いても画像にじみを生じない。従って乾燥性を向上できる。

(ニ)表面張力の低いインクが使用できるので、その乾燥性は高い。

(ホ)耐水性を考慮せずにインクに使用する染料が選択できるため耐ノズル目詰り性、色調の改良が可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はカイザー型オンディマンドインクジ

ェットプリンターのキャリッジ部の平面図、第2図はその側面図、第3図はインクヘッドの正面図である。

第4図は記録媒体上に画像形成(印字)がなされた様子を表わした図である。

第5図は2値荷電制御型インクユニットの概略を示した図、第6図はこのユニットを採用したプリンターで印字を行なう様子を表わした図である。

第7図はプリントヘッドの配置を示した図である。

- 1…キャリッジ
- 2…シャトル(キャリッジガイド)
- 21…キャリッジ送りネジ
- 3P…P液用カートリッジ
- 3Y…イエローインク用カートリッジ
- 3M…マゼンターインク用カートリッジ
- 3C…シアンインク用カートリッジ
- 3B&…黒色インク用カートリッジ
- 31…ヘッド

31P…P液用ヘッド

31Y…イエローインク用ヘッド

31M…マゼンターインク用ヘッド

31C…シアンインク用ヘッド

31B&…黒色インク用ヘッド

4…記録媒体

5…プラテン(ドラム)

6…インクポンプユニット

71…荷電電極

72…偏向電極

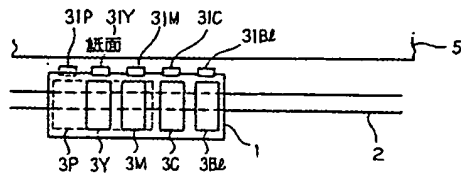
8…ガーター

特許出願人 株式会社リコー

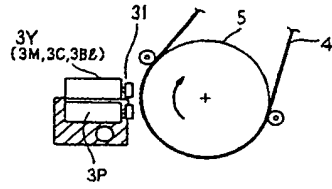
代理人 弁理士 佐田 守 雄 外1名



第 1 図



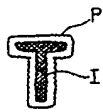
第 2 図



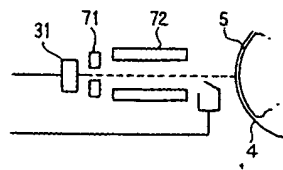
第 3 図



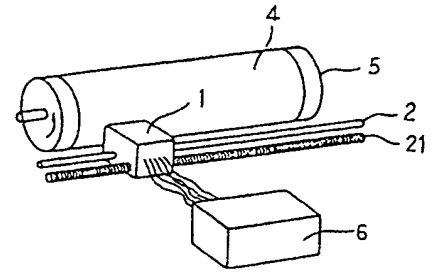
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

